

526,936

Rec'd PCT/F

08 MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/029099 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 4/14, 10/10

(74) Anwalt: POHL, Michael; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010429

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. September 2003 (18.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 43 576.6 19. September 2002 (19.09.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATH, Hans-Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Bauernwiesenstr. 21, 67063 Ludwigshafen (DE). LANG, Gabriele [DE/DE]; Eichendorffstr. 41, 68167 Mannheim (DE). LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). SCHAUSS, Eckard [DE/DE]; Kirchenstr. 1, 67259 Heuchelheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYISOBUTENE

A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOBUTEN

WO 2004/029099

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing polyisobutene containing at least 75 mole percent of terminal vinylidene groupings. According to the inventive method, isobutene or hydrocarbon mixtures containing isobutene is/are polymerized in a liquid phase in the presence of a boron trifluoride complex catalyst having the composition a(BF₃): b(Co1): c(Co2), wherein Co1 represents at least one tertiary alcohol, Co2 represents a compound selected among water, primary alcohols, secondary alcohol, dialkyl ethers, alkanecarboxylic acids, and phenols, the ratio c:b ranges from 0.9 to 1.8, and the ratio (b+c):a ranges from 0.9 to 3.0.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppen von wenigstens 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung a(BF₃) : b(Co1) : c(Co2) polymerisiert, wobei Co1 für wenigstens einen tertiären Alkohol steht, Co2 für wenigstens eine unter Wasser, primären Alkoholen, sekundärem Alkohol, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und Phenolen ausgewählte Verbindung steht, das Verhältnis c:b im Bereich von 0,9 bis 1,8 liegt, und das Verhältnis (b+c):a im Bereich von 0,9 bis 3,0 liegt.

Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten

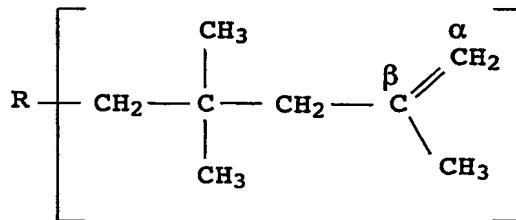
5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens 75 mol-%.

- 10 Unter endständigen Vinylidengruppierungen oder endständigen Doppelbindungen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenumakromolekül durch die allgemeine Formel

15

20



beschrieben wird, in der R für einen Polyisobutetylrest steht.

- 25 Die Art und der Anteil der im Polyisobuten vorhandenen Doppelbindungen kann mit Hilfe von ^1H oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

- 30 Solche hochreaktiven Polyisobutene werden als Zwischenprodukt zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet,

35 wie sie beispielsweise in der DE-A 27 02 604 beschrieben sind. Die höchste Reaktivität zeigen die endständigen Vinylidengruppen mit 2-Methyl-Substitution, wohingegen Neopentylsubstitution oder die weiter im Inneren der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül keine oder nur eine geringe Reaktivität in den üblichen Funktionalisierungsreaktionen zeigen. Der Anteil an endständigen Vinylidengruppierungen im Molekül ist daher das wichtigste Qualitätskriterium für diesen Polyisobutentypus.

- 40 Ein weiteres wichtiges Qualitätskriterium für Polyisobutene ist die Breite der Molekulargewichtsverteilung, charakterisiert durch das Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w zu zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n . Enge Molekulargewichtsverteilungen, d. h. kleine Verhältnisse M_w/M_n sind bevorzugt.

45

Die US 5,286,823 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene durch kationische Polymerisation von Isobuten in Gegenwart von Bortrifluorid und sekundären Alkoholen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Ethern mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

Die WO 93/10063 offenbart Bortrifluorid-Etherat-Komplexe, worin der Ether wenigstens über ein an das Ethersauerstoffatom gebundenes tertiäres Kohlenstoffatom verfügt. Die Komplexe dienen zur 10 Polymerisation von Olefinen, insbesondere Isobuten, zu Polymeren mit hohem Gehalt an Vinylidengruppierungen.

Die EP-A 1 026 175 beschreibt die Herstellung von Isobutenpolymeren mit wenigstens 80 mol-% Molekülen mit terminaler Vinylendestruktur unter Verwendung von Komplexkatalysatoren aus Bortrifluorid, Ether und Alkohol und/oder Wasser in bestimmten Mengen.

Das erzielbare Molekulargewicht des Polyisobutens hängt – neben anderen Faktoren – entscheidend von der auf die eingesetzten Olefinsmonomere bezogenen relativen Menge des Bortrifluorid-Komplexkatalysators ab. Mit höheren Katalysatormengen werden niedrigere Molekulargewichte erreicht und umgekehrt. Die erforderliche Menge an Bortrifluorid stellt bei der Herstellung niedermolekularer Polyisobutene einen beträchtlichen Kostenfaktor dar.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem hohen Gehalt an endständigen Vinylidendoppelbindungen bereitzustellen, bei dem bei einer gegebenen relativen Menge an Komplexkatalysator niedrigere Molekulargewichte erhalten werden oder die Katalysatormenge verringert werden kann, um ein gegebenes Molekulargewicht zu erhalten. Die erhaltenen Polyisobutene sollten zudem eine möglichst enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidendoppelbindungen von wenigstens 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung

$$a(BF_3) : b(CoI) : c(Co_2)$$

polymerisiert, wobei

- CoI für wenigstens einen tertiären Alkohol steht,

- Co₂ für wenigstens eine unter Wasser, primären Alkoholen, sekundären Alkoholen, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und Phenolen ausgewählte Verbindung steht,
- 5 - das Verhältnis c:b im Bereich von 0,9 bis 1,8, vorzugsweise 0,8 bis 1,2, liegt, und
- das Verhältnis (b+c):a im Bereich von 0,9 bis 3,0, vorzugsweise 1,0 bis 2,5, liegt.

10

Als Einsatzstoffe (Isobuten-Feedstock) für das erfindungsgemäße Verfahren kommen sowohl Reinisobuten als auch Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffmischungen, beispielsweise Butadien-freie C₄-Raffinate aus Crackern oder C₄-Schnitte der Isobutan-Dehydrierung mit Isobutengehalten von mehr als 40 Gew.-% in Frage. Es können interne Lösungsmittel, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Pentan, Hexan, Isooctan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan, mitverwendet werden.

20

Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren Bortrifluorid-Komplexe mit wenigstens zwei Komplexbildnern verwendet, nämlich wenigstens einem tertiären Alkohol und wenigstens einer Verbindung, die unter Wasser, primären Alkoholen, sekundären Alkoholen, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und Phenolen ausgewählt ist. Die Komplexbildner beeinflussen die Polymerisationsaktivität des Bortrifluorids so, dass die Polymerisation zum einen ein niedermolekulares Polyisobuten ergibt und zum anderen die Isomerisierungsaktivität des Bortrifluorids hinsichtlich der Isomerisierung von endständigen Doppelbindungen zu im Inneren des Polyisobutenmoleküls gelegenen, nicht oder nur wenig reaktiven Doppelbindungen verringert wird.

Geeignete Komplexbildner Co₁ sind z.B. tert-Butanol oder 1,1-Dimethyl-1-propanol, wovon tert-Butanol am meisten bevorzugt ist.

Geeignete Komplexbildner Co₂ sind Wasser, primäre Alkohole, vorzugsweise C₁- bis C₂₀-Alkohole, sekundäre Alkohole, vorzugsweise C₃- bis C₂₀-Alkohole, Phenole, wie Phenol, das gegebenenfalls einen oder mehrere Alkylsubstituenten trägt, Carbonsäuren, vorzugsweise C₁- bis C₂₀-Carbonsäuren sowie Dialkylether, vorzugsweise C₂- bis C₂₀-Dialkylether, wovon solche bevorzugt sind, worin wenigstens ein Alkylrest ein sekundärer oder tertiärer Alkylrest ist. Als Komplexbildner Co₂ sind Wasser, primäre Alkohole, vorzugsweise solche mit 1 bis 10 und insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, sowie sekundäre Alkohole, vorzugsweise solche mit 3 bis 10 und insbesondere 3 oder 4 C-Atomen, und Mischungen von Wasser mit

primären oder sekundären Alkoholen sowie Mischungen primärer mit sekundären Alkoholen bevorzugt. Als Cokomplexbildner Co₂ sind primäre sowie sekundäre Alkohole mit maximal 4 C-Atomen besonders bevorzugt, wobei Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder 2-Butanol am 5 meisten bevorzugt sind.

Die Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren können vor ihrem Einsatz vorgeformt werden oder vorzugsweise *in situ* im Polymerisationsreaktor erzeugt werden, wie dies in EP-A 628 575 beschrieben ist.
10 Als Rohstoff zur Herstellung der Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren wird zweckmäßigerweise gasförmiges Bortrifluorid benutzt, wobei technisches, noch geringe Mengen Schwefeldioxid und SiF₄ enthaltendes Bortrifluorid (Reinheit: 96,5 Gew.-%), vorzugsweise aber hochreines Bortrifluorid (Reinheit: 99,5 Gew.-%) verwendet
15 werden kann. Besonders bevorzugt wird Siliciumtetrafluorid-freies Bortrifluorid zur Katalysatorherstellung verwendet.

Pro mol Olefinmonomere setzt man vorzugsweise 0,5 bis 10 mmol Komplexkatalysator, berechnet als Bortrifluorid, ein.
20

Die Polymerisation des Isobutens erfolgt vorzugsweise nach einem kontinuierlichen Verfahren. Dazu kann in an sich herkömmlichen Reaktoren, wie Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Rührkesseln gearbeitet werden. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation
25 in einem Schlaufenreaktor, also einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor mit stetigem Umlauf des Reaktionsgutes, wobei in der Regel das Verhältnis von Zulauf zu Umlauf Z/U im Bereich von 1:5 bis 1:500, vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 1:200 v/v, variiert werden kann.

30 Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen unterhalb 0 °C, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis -40 °C, insbesondere im Bereich von -10 bis -40 °C und besonders bevorzugt im Bereich von -20 bis -40 °C. In der Regel wird die
35 Polymerisation bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 20 bar (absolut) durchgeführt. Die Wahl des Druckbereichs richtet sich in erster Linie nach den verfahrenstechnischen Bedingungen. So empfiehlt es sich bei Rührkesseln, unter Siedekühlung und damit unter Eigendruck, d. h. Unterdruck, zu arbeiten, wohingegen Umlauf-
40 reaktoren (Schlaufenreaktoren) bei Überdruck besser arbeiten. Zugleich wird durch Druck und Turbulenz die Bortrifluorideinschüttung beschleunigt, so dass dieser Reaktortyp bevorzugt ist. Auf das Resultat der Polymerisationsreaktion ist jedoch die Wahl des Druckes in der Regel unerheblich.

Vorzugsweise wird die Polymerisation unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, muss in diesem Fall die Polymerisationswärme abgeführt werden. Dies geschieht in der Regel mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, die 5 beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden kann. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Polymerisationswärme durch Siedekühlung auf der Produktseite des Reaktors abzuführen. Dies geschieht durch Verdampfung des Isobutens und/oder anderer, leicht flüchtiger Bestandteile des Isobuten-10 Feedstocks. Die Art der Kühlung hängt von dem jeweils verwendeten Reaktortyp ab. Rohrreaktoren werden vorzugsweise mittels Außenkühlung gekühlt, wobei die Reaktionsrohre beispielsweise mittels eines Kühlmantels mit siedendem Ammoniak gekühlt werden. Rührkes-15 selreaktoren werden bevorzugt durch Innenkühlung, z. B. mittels Kühlschlangen, oder durch produktseitige Siedekühlung thermosta-tisiert.

Die Verweilzeit des zu polymerisierenden Isobutens im Reaktor liegt je nach Reaktionsbedingungen und gewünschten Eigenschaften 20 des herzustellenden Polymerisats im Bereich von 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 Minuten.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag zweckmäßigerweise in ein Medium geleitet, das den Polymerisationskatalysator des-25 aktiviert und auf diese Weise die Polymerisation abbricht. Dazu können beispielsweise Wasser, Alkohole, Ether, Acetonitril, Ammoniak, Amine oder wässrige Lösungen von Mineralbasen, wie Alkali-metall- und Erdalkalimetall-Hydroxidlösungen, Lösungen von Carbo-naten dieser Metalle u. ä. verwendet werden. Bevorzugt wird ein.30 Abbruch mit Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, bei-spielsweise in Form einer Druckwäsche. Die Temperatur des verwen-det Wassers richtet sich nach der angestrebten Mischtemperatur, bei der die Phasentrennung stattfindet. Im weiteren Gang der Auf-arbeitung wird das Polymerisationsgemisch gegebenenfalls einer35 oder mehreren Extraktionen zur Entfernung von Restmengen an Kata-lysator - üblicherweise Methanol- oder Wasserwäschchen - unterwor-fen. Bei der Wasserwäsche wird außer dem Katalysator auch im Zuge der Polymerisation entstandener Fluorwasserstoff entfernt. An-schließend werden destillativ nicht umgesetztes Isobutene, Lö-40 sungsmittel und flüchtige Isobutenoligomere abgetrennt. Der Sumpf wird von Resten des Lösungsmittels und Monomeren, beispielsweise über Ringspaltverdampfer oder durch Strangentgasung, befreit.

Es ist außerdem möglich, den eingesetzten Bortrifluorid-Komplex 45 im Reaktoraustrag abzuscheiden, beispielsweise durch Hinzufügen von den als Cokomplexbildnern Co₂ genannten primären und sekundä-ren Alkoholen mit 1 bis 4 bzw. 3 oder 4 C-Atomen und/oder Wasser

6

und/oder durch Kühlen, um die Löslichkeit des Bortrifluorid-Komplexes im Reaktoraustrag abzusenken. Der Komplex kann dann zumindest teilweise vom Reaktoraustrag abgetrennt werden und gegebenenfalls nach Anreicherung mit Bortrifluorid und/oder tertiärem Alkohol C1 in den Reaktor zurückgeführt werden. Auf diese Weise kann weiteres Bortrifluorid eingespart werden.

Wird Reinisobuten als Ausgangsstoff verwendet, kann dieses, ebenso wie Isobutenoligomere und Lösungsmittel, in die Polymerisation zurückgeführt werden. Bei Verwendung von isobutenhaltigen C₄-Schnitten werden das nichtumgesetzte Isobuten und die übrigen C₄-Kohlenwasserstoffe im allgemeinen nicht zurückgeführt, sondern anderen Verwendungen zugeführt, beispielsweise der Herstellung von niedermolekularem Polyisobuten oder von Methyl-t-butylether.

Leichtflüchtige Fluor-haltige Nebenprodukte, wie sek.- und tert.-Butylfluorid, können vom Polyisobuten zusammen mit den anderen Kohlenwasserstoffen entfernt und destillativ oder extraktiv von diesen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren ermöglicht es, hochreaktive Polyisobutene sowohl aus Reinisobuten als auch aus isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen herzustellen. Durch das erfundungsgemäße Verfahren können zahlenmittlere Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 50000 Dalton, vorzugsweise 500 bis 2500 Dalton, bei einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 75 mol-%, vorzugsweise wenigstens 78 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-% erzielt werden. Darüber hinaus sind die erhaltenen Polyisobutene durch eine enge Molekulargewichtsverteilung charakterisiert. Sie weisen vorzugsweise eine Dispersität M_w/M_n im Bereich von 1,3 bis 5, insbesondere von 1,2 bis 2, auf.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

35 Beispiele

Miniplant:

Als Reaktor wurde ein Umlaufreaktor, bestehend aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm² und einer Länge von 7,1 m und einer Zahnradpumpe mit einer Fördermenge von 50 l/h benutzt; das Gesamtreaktionsvolumen betrug 100 ml. Rohr und Pumpenkopf befanden sich getaucht in einem Kryostaten mit einer Badtemperatur von -15 °C. Die Zuläufe befanden sich auf der Saugseite der Zahnradpumpe, der Reaktorausgang auf der Druckseite über eine Kapillare mit 2 mm Innendurchmesser, 40 cm Länge und Druckhaltung auf 3 bar. Unmittelbar hinter der Druckhaltung befand sich eine

Mischpumpe, mittels welcher Wasser zum Reaktionsabbruch eingebracht wurde. In einem Absetzgefäß mit Standhaltung wurde die wässrige Phase bei 20 °C abgetrennt, die organische Phase in einer Adsorptionskolonne über Aluminiumoxid (Verweilzeit 5 Minuten) getrocknet, bevor die organische Phase in zwei Stufen entgast wurde. Die erste Entgasungsstufe arbeitete drucklos bei 150 °C Sumpftemperatur, die zweite Stufe bei 10 mbar und 210 °C Sumpftemperatur. Die Brüden wurden kondensiert und zwei Stunden nach Versuchsbeginn ins Polymerisationssystem zurückgeführt, verbrauchtes Isobuten wurde ergänzt.

Versuchsdurchführung:

Zu Beginn war die Apparatur mit reinem Hexan gefüllt. Dann wurden 307 g/h Isobuten und 317 g/h Hexan sowie alle weiteren Zuläufe zugeführt, wobei die Komplexbildner in Form einer 10%igen Lösung in Hexan dosiert wurden. Bei Verwendung von Wasser als Co-Komplexbildner wurde das Wasser mit dem Isobuten dem Reaktor zugeführt. Es wurde darauf geachtet, dass die Zulaufstelle nicht in die Kühlflüssigkeit des Kryostats eintauchte, damit das Wasser nicht ausgefrieren konnte. Die BF₃-Menge wurde konstant dosiert, die Komplexbildnermenge wurde so reguliert, dass der Umsatz 90 % betrug. Die Polymerisationstemperatur wurde mit der Badtemperatur des Kryostats auf -10 °C eingestellt.

25

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Polymerisationsergebnisse.

Bsp.	Zuläufe				PIB nach 1 Stunde		PIB nach 3 Ta- gen	
	BF ₃ [mmol/h]	tert-Buta- nol [mmol/h]	Co-Komplexbild- ner		Molge- wicht M _N	Reakti- vität [%]	Molge- wicht M _N	Reakti- vität [%]
			Art	[mmol/h]				
1	10	-	Methanol	15	1150	78	-	-
2	10	-	Ethanol	17	1070	82	-	-
3	10	-	Isoprop.	18	1030	85	-	-
4	10	12	-	-	kein stabiler Lauf			
5	10	9	Methanol	9	790	82	750	85
5	10	8	Methanol Wasser	5 5	800	82	770	85
6	10	9	Isoprop.	9	780	85	730	83
7	10	10	DIPE	10	800	83	780	83
8	10	11	MTBE	11	820	84	790	85

45 DIPE = Diisopropylether

MTBE = Methyl-tert-butylether

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt
5 an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens
75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenhaltige Kohlen-
wasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines
Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung

10 $a(BF_3) : b(Co1) : c(Co2)$

polymerisiert, wobei

- 15 - Co1 für wenigstens einen tertiären Alkohol steht,
- Co2 für wenigstens eine unter Wasser, primären Alkoholen,
sekundären Alkohol, Dialkylethern, Alkancarbonsäuren und
Phenolen ausgewählte Verbindung steht,
20 - das Verhältnis c:b im Bereich von 0,9 bis 1,8 liegt, und
- das Verhältnis (b+c):a im Bereich von 0,9 bis 3,0 liegt.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Co1 für tert-Butanol steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Co2 für Methanol,
Ethanol, 2-Propanol oder 2-Butanol steht.
30 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Co2 für einen Dial-
kylether steht, worin wenigstens ein Alkylrest ein sekundärer
oder tertiärer Alkylrest ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Her-
35 stellung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Moleku-
largewicht Mn von 500 bis 50000 Dalton

REPORT INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F4/14 C08F10/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 38630 A (DAELIM IND CO LTD ; OH SE SAENG (KR); YUN HYUN KI (KR); KIM MYEONG) 16 May 2002 (2002-05-16) page 6, line 5 -page 8, line 5 page 9, line 12 - line 24 claims; examples ---	1-5
A	EP 1 026 175 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 9 August 2000 (2000-08-09) cited in the application paragraph '0031!; claims; examples ---	1-5
A	US 5 286 823 A (RATH HANS P) 15 February 1994 (1994-02-15) cited in the application column 7, line 62 -column 8, line 61 column 10, line 43 - line 56; claims; examples ---	1-5
-/-		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

5 December 2003

23/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

REPORT INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP 03/10429**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 807 641 A (BASF AG) 19 November 1997 (1997-11-19) claim 4 -----	1-5
A	DE 198 25 334 A (BASF AG) 9 December 1999 (1999-12-09) claims -----	1-5
A	WO 93 10063 A (AMOCO CORP) 27 May 1993 (1993-05-27) cited in the application claims -----	1-5

REPORT INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10429

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0238630	A	16-05-2002	KR AU CN WO US	2002037083 A 2415402 A 1395582 T 0238630 A1 2003088135 A1		18-05-2002 21-05-2002 05-02-2003 16-05-2002 08-05-2003
EP 1026175	A	09-08-2000	JP JP EP US CN WO	2000063436 A 2000080127 A 1026175 A1 6300444 B1 1277617 T 0011040 A1		29-02-2000 21-03-2000 09-08-2000 09-10-2001 20-12-2000 02-03-2000
US 5286823	A	15-02-1994	EP BE US AT DE ES	0628575 A1 1006694 A5 5408018 A 142232 T 59303667 D1 2093318 T3		14-12-1994 22-11-1994 18-04-1995 15-09-1996 10-10-1996 16-12-1996
EP 0807641	A	19-11-1997	DE AT DE EP ES US	19619267 A1 204305 T 59704270 D1 0807641 A2 2162153 T3 5910550 A		20-11-1997 15-09-2001 20-09-2001 19-11-1997 16-12-2001 08-06-1999
DE 19825334	A	09-12-1999	DE AU CA CN DE WO EP JP	19825334 A1 4604899 A 2334263 A1 1304418 T 59904860 D1 9964482 A1 1095070 A1 2002517575 T		09-12-1999 30-12-1999 16-12-1999 18-07-2001 08-05-2003 16-12-1999 02-05-2001 18-06-2002
WO 9310063	A	27-05-1993	WO AT DE DE EP JP JP	9310063 A1 157338 T 69127473 D1 69127473 T2 0646103 A1 7501044 T 3119452 B2		27-05-1993 15-09-1997 02-10-1997 19-02-1998 05-04-1995 02-02-1995 18-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/10429

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F4/14 C08F10/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 38630 A (DAELIM IND CO LTD ; OH SE SAENG (KR); YUN HYUN KI (KR); KIM MYEONG) 16. Mai 2002 (2002-05-16) Seite 6, Zeile 5 -Seite 8, Zeile 5 Seite 9, Zeile 12 - Zeile 24 Ansprüche; Beispiele ---	1-5
A	EP 1 026 175 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 9. August 2000 (2000-08-09) in der Anmeldung erwähnt Absatz '003!; Ansprüche; Beispiele ---	1-5
A	US 5 286 823 A (RATH HANS P) 15. Februar 1994 (1994-02-15) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7, Zeile 62 -Spalte 8, Zeile 61 Spalte 10, Zeile 43 - Zeile 56; Ansprüche; Beispiele ---	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelieger ist
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Dezember 2003	23/01/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10429

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 807 641 A (BASF AG) 19. November 1997 (1997-11-19) Anspruch 4 ---	1-5
A	DE 198 25 334 A (BASF AG) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) Ansprüche ---	1-5
A	WO 93 10063 A (AMOCO CORP) 27. Mai 1993 (1993-05-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10429

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0238630	A	16-05-2002	KR AU CN WO US	2002037083 A 2415402 A 1395582 T 0238630 A1 2003088135 A1		18-05-2002 21-05-2002 05-02-2003 16-05-2002 08-05-2003
EP 1026175	A	09-08-2000	JP JP EP US CN WO	2000063436 A 2000080127 A 1026175 A1 6300444 B1 1277617 T 0011040 A1		29-02-2000 21-03-2000 09-08-2000 09-10-2001 20-12-2000 02-03-2000
US 5286823	A	15-02-1994	EP BE US AT DE ES	0628575 A1 1006694 A5 5408018 A 142232 T 59303667 D1 2093318 T3		14-12-1994 22-11-1994 18-04-1995 15-09-1996 10-10-1996 16-12-1996
EP 0807641	A	19-11-1997	DE AT DE EP ES US	19619267 A1 204305 T 59704270 D1 0807641 A2 2162153 T3 5910550 A		20-11-1997 15-09-2001 20-09-2001 19-11-1997 16-12-2001 08-06-1999
DE 19825334	A	09-12-1999	DE AU CA CN DE WO EP JP	19825334 A1 4604899 A 2334263 A1 1304418 T 59904860 D1 9964482 A1 1095070 A1 2002517575 T		09-12-1999 30-12-1999 16-12-1999 18-07-2001 08-05-2003 16-12-1999 02-05-2001 18-06-2002
WO 9310063	A	27-05-1993	WO AT DE DE EP JP JP	9310063 A1 157338 T 69127473 D1 69127473 T2 0646103 A1 7501044 T 3119452 B2		27-05-1993 15-09-1997 02-10-1997 19-02-1998 05-04-1995 02-02-1995 18-12-2000